

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Publication (B2)

(11) Patent Number: 2984370

(45) Date of Issue: November 29, 1999

5 (24) Date of Registration: September 24, 1999

(51) Int.Cl.⁶ ID Symbol FI

H 01 L 29/786 H 01 L 29/78 618 B

51/00 29/28

Number of Claims: 13 (Total Pages: 10)

10 (21) Application Number: H3-511873

(86) (22) Filing Date: July 4, 1991

(65) KOHYO Publication Number: H5-508745

(43) KOHYO Publication Date: December 2, 1993

(86) International Application Number: PCT/FR91/00541

15 (87) International Laid-Open Publication Number: WO92/01313

(87) International Laid-Open Publication Date: January 23, 1992

Date of Request for Examination: July 3, 1998

(31) Priority Number: 90/08488

(32) Priority Date: July 4, 1990

20 (33) Priority Country: France (FR)

(73) Patentee: 999999999

Centre Nat. Rech. Scient

15 quai Anatole-France, 75700 Paris, France

(72) Inventor: Garnier Francis

25 17 Piraremi, 94500 Champigny, France

(72) Inventor: Horowitz Gilles

4 Place Voltaire, 91140 Villebon-Sur-Yvette,
France

(72) Inventor: Fichou Denis

1 Rue Delambre, 75014 Paris, France

5 (74) Attorney: Mitsuo Matsui, Patent Attorney

Examiner: Mitsuo Kawamoto

(58) Field of Research (Int. Cl.⁶, DB Name)

H 01 L 29/786

H 01 L 51/00

(54) [Title of the invention] Thin-layer field-effect transistor

(57) [Claims]

[Claim 1] A thin-layer field-effect transistor (TFT) with an MIS structure having a thin semiconductor layer between a source and a drain, said thin semiconductor layer being in contact with one surface of a thin layer made of an insulating substance, said thin insulating layer made of an insulating substance being in contact by its other surface with a conducting grid, said thin semiconductor layer comprising at least one type of polyconjugated organic compound having a specific molecular weight, wherein said polyconjugated organic compound contains at least 8 conjugated bonds, said polyconjugated organic compound has a molecular weight of about 2000 or less, and said thin insulating layer made of an insulating substance comprises an insulating organic polymer having a dielectric constant of at least 5.

[Claim 2] The transistor according to claim 1, wherein said insulating organic polymer has a dielectric constant of at least 6.

[Claim 3] The transistor according to claim 1 or 2, wherein said insulating organic polymer is polyvinyl alcohol.

[Claim 4] The transistor according to any one of claims 1 to 3, wherein said insulating organic polymer is cyanoethylpullulane.

[Claim 5] The transistor according to any one of claims 1 to 4, wherein said polyconjugated organic compound has at least 10 conjugated bonds.

[Claim 6] The transistor according to any one of claims 1 to 5, wherein said polyconjugated organic compound contains a sufficient

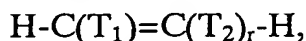
number of conjugated bonds for its mobility under a field effect to be at least equal to $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

[Claim 7] The transistor according any one of claims 1 to 6, wherein said polyconjugated organic compound is at least one member selected from:

- conjugated oligomers whose units contain or are constituted by substituted or unsubstituted phenylene groups;

- ortho-fused or ortho- and peri-fused aromatic polycyclic hydrocarbons having 4 to 20 fused rings;

10 - polyenes of formula



(wherein T_1 and T_2 independently represent a hydrogen atom or a lower alkyl group, and r is an integer ranging from 8 to 50); and

15 - conjugated oligomers whose repeating units contain at least one five-membered ring heterocycle.

[Claim 8] The transistor according to claim 7, wherein said conjugated oligomers contain phenylene units represented by Formula (I):

Formula (I)

20 (wherein R''_1 , R''_2 , and Z_1 each independently represent H, Cl, F, a trifluoromethyl group or a nitro group,

Y' represents $\text{—C(T}_1\text{)=C(T}_2\text{)—}$

$\text{—C}\equiv\text{C—}$

—N(R')—

25 —N=N—

—C(R')=N—

—N=C(R')—,

T₁ and T₂ independently represent H or a lower alkyl,

R' represents H, alkyl, substituted alkyl, aryl, or substituted aryl group,

5 n' is a number equal to zero or 1,

n" is a number equal to zero or 1, and

n is an integer ranging from 3 to 12.

[Claim 9] The transistor according to claim 8, wherein Z₁ represents a hydrogen atom.

10 [Claim 10] The transistor according to claim 7, wherein said aromatic polycyclic hydrocarbon is an ortho-fused or ortho- and peri-fused polycyclic compound represented by Formula (II):

Formula (II)

15 (which corresponds to a molecular formula C_{4t+10} H_{2t+8}, t being an integer ranging from 2 to 15.)

[Claim 11] The transistor according to claim 7, wherein said conjugated oligomer containing a five-membered ring heterocycle is an oligomer of Formula (III):

Formula (III)

20 *Unit A*

Unit A'

(wherein: X and X' represent independently O, S, Se, Te, or —N(R)—;

25 R represents H, alkyl, substituted alkyl, aryl, or substituted aryl group;

$R_1, R_2, R'_1, R'_2, R'_3$, and R''_3 each independently represent H, Cl, F, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}_3$, $-\text{N}(R_4)(R_5)$, alkyl, substituted alkyl, aryl, substituted aryl, alkoxy or polyalkoxy;

R_3 represents an alkyl or substituted alkyl group or a metal;

5 R_4 represents H or an alkyl or substituted alkyl group;

R_5 represents an alkyl, acyl, or aryl group, or at least one of the pairs R_1 and R_2 , and R'_1 and R'_2 , together represent a divalent hydrocarbon group (which may be unsaturated, or interrupted and/or terminated by at least one heteroatom);

10 Y, Y_1, Y_2 , and Y_3 independently represent the groups:

$-\text{C}(R')=\text{C}(R'')-$

$-\text{C}\equiv\text{C}-$

$-\text{N}(R')-$

$-\text{N}=\text{N}-$

15 $-\text{C}(R')=\text{N}-$

$-\text{N}=\text{C}(R')-$;

R' and R'' independently represent H, alkyl, substituted alkyl, aryl, or substituted aryl group;

a, b, a' , and b' are numbers equal to 0 or 1;

20 or Y_1 may also represent a cyclic or heterocyclic arylene group, (in this case $b=1$ and $a'=0$);

s and t are integers, including zero, of which at least one is different from zero;

m' is an integer of at least 1; and

25 the numbers s, t , and m' are such that $m'(s+t)=m$, m being an integer from 4 to 24.)

[Claim 12] The transistor according to claim 11, wherein R'_3 and/or R''_3 represent a hydrogen atom.

[Claim 13] A method of using the transistor according to any one of claims 1 to 12, as a switching or amplification element.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2984370号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月29日

(24) 登録日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.⁴

H 0 1 L 29/786

51/00

識別記号

F I

H 0 1 L 29/78

29/28

6 1 8 B

請求項の数13(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-511873

(86) (22) 出願日 平成3年(1991) 7月4日

(65) 公表番号 特表平5-508745

(43) 公表日 平成5年(1993)12月2日

(86) 国際出願番号 P C T / F R 9 1 / 0 0 5 4 1

(87) 国際公開番号 W O 9 2 / 0 1 3 1 3

(87) 国際公開日 平成4年(1992) 1月23日

審査請求日 平成10年(1998) 7月3日

(31) 優先権主張番号 9 0 / 0 8 4 8 8

(32) 優先日 1990年7月4日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(73) 特許権者 999999999

セントレ ナショナル デ ラ ルシェ

ルシェ サイエнтиフィク

フランス国, 75700 パリ, ケ アナト

ールーフランス 15

(72) 発明者 ガルニエ, フランシス

フランス国, 94500 シャンピニイ, ビ

ラレミー 17

(72) 発明者 ホロビッツ, ジルス

フランス国, 91140 ビルボンヌシルー

イベッテ, プラス ボルテール 4

(72) 発明者 フィシウ, デニス

フランス国, 75014 パリ, リ デラン

プレ 1

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

審査官 河本 充雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄層電界効果トランジスター

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】ソースとドレーンの間に薄い半導体層を有するMIS構造を有し、該薄い半導体層が絶縁性物質から作られた薄層の一表面と接触しており、該絶縁性物質から作られた薄層はその他方の表面において導電性グリッドと接触しており、該薄い半導体層が特定の分子量の多共役有機化合物の少くとも一種から成るところの薄層電界効果トランジスター (TFT) において、上記多共役有機化合物が少くとも8つの共役結合を含むこと、上記多共役有機化合物が約2000以下の分子量を持つこと、及び上記絶縁性物質から作られた薄層が少くとも5の比誘電率を持つ絶縁性有機ポリマーから成ることを特徴とする薄層電界効果トランジスター。

【請求項2】上記絶縁性有機ポリマーが少くとも6の比誘電率を持つ請求項1のトランジスター。

2

【請求項3】上記絶縁性有機ポリマーがポリビニルアルコールである請求項1又は2のトランジスター。

【請求項4】上記絶縁性有機ポリマーがシアノエチルプルランである請求項1～3のいずれか一つに記載のトランジスター。

【請求項5】上記多共役有機化合物が少くとも10の共役結合を持つ請求項1～4のいずれか一つに記載のトランジスター。

【請求項6】上記多共役有機化合物が、電界効果下におけるその易動性が少くとも $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となるのに十分な数の共役結合を有する請求項1～5のいずれか一つに記載のトランジスター。

【請求項7】上記多共役有機化合物が下記より選択される請求項1～6のいずれか一つに記載のトランジスター。

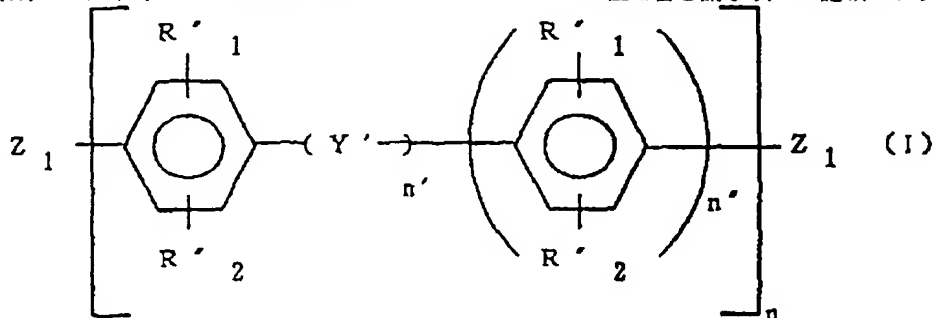
3

4

—その単位が、置換されていない又は置換されているフェニレン基を含む又はこれにより構成される共役オリゴマー

—4-20の縮合環を有するオルト縮合した又はオルト及びペリ縮合した芳香族多環炭化水素

—式 $H-C(T_1)=C(T_2)_r-H$ のポリエン



(ここで R''_1 、 R''_2 及び Z_1 は互いに独立に H、Cl、F、トリフルオロメチル基又はニトロ基を示し、

Y' は $-C(T_1)=C(T_2)-$

$-C\equiv C-$

$-N(R')$

$-N=N-$

$-C(R')=N-$

$-N=C(R')-$ を示し、

T_1 と T_2 は独立に H 又は低級アルキルを示し、

R' は H、アルキル、置換アルキル、アリール又は置換

(ここで T_1 及び T_2 は独立に水素原子又は低級アルキル基を表わし、 r は 8~50 の整数である。)

—その繰り返し単位が少くとも一つの 5 員環ヘテロ環を含む共役オリゴマー。

【請求項 8】上記共役オリゴマーが下記式 (I) のフェニレン単位を含む請求項 7 に記載のトランジスター。

アリール基を示し、

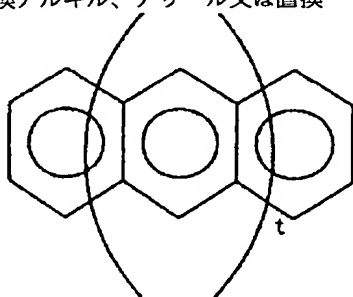
n' はゼロ又は 1 の数であり、

n'' はゼロ又は 1 の数であり、

20 n は 3~12 の整数である)。

【請求項 9】 Z_1 が水素原子を示す請求項 8 のトランジスター。

【請求項 10】上記芳香族多環炭化水素が下記式 (II) のオルト縮合した又はオルト及びペリ縮合した多環化合物である

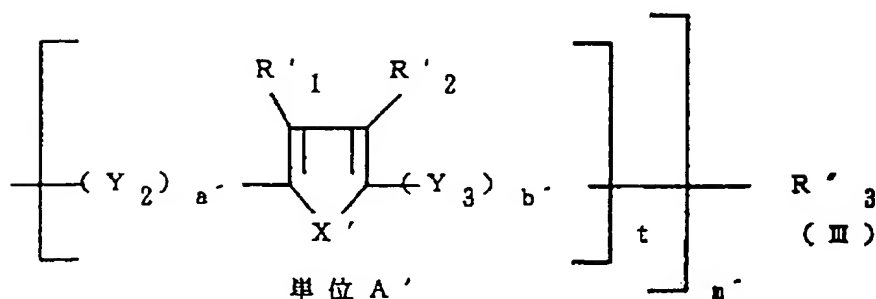
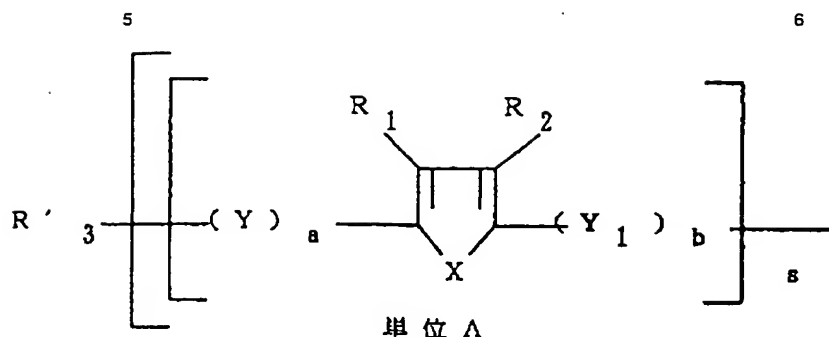


(II)

(すなわち分子式 $C_{4t+10}H_{2t+8}$ に対応し、 t は 2~15 の整数である) 請求項 7 に記載のトランジスター。

【請求項 11】上記五員環ヘテロ環を含む共役オリゴマ

ーが下記式 (III) のオリゴマーである請求項 7 のトランジスター。



(ここでX及びX'は独立にO、S、Se、Teまたは-N(R)-を示し、

RはH、アルキル、置換アルキル、アリールまたは置換アリール基を示し、

R₁、R₂、R'₁、R'₂、R'₃及びR''₃は互に独立にH、Cl、Fまたは-CF₃、-NO₂、-CN、-COOR₃基、-N(R₄)(R₅)、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ又はポリアルコキシ基を示し、

R₃はアルキルもしくは置換アルキル基又は金属を示し、R₄はH又はアルキルもしくは置換アルキル基を示し、R₅はアルキル、アシル又はアリール基を示し、あるいはR₁とR₂及び/又はR'₁とR'₂の対は一緒になって二価の炭化水素基(これは不飽和でもよく、あるいは少なくとも一つのヘテロ原子により中断及び/又は終了されていてもよい)を示し、

Y、Y₁、Y₂及びY₃は独立に

-C(R')- = C(R'')-

-C≡C-

-N(R')-

-N=N-

-C(R')=N-又は

-N=C(R')-の基を示し、

R'及びR''は独立にH、アルキル、置換アルキル、アリール又は置換アリール基を示し、

a、b、a'及びb'はゼロ又は1の数であり、

あるいはY₁は環状又はヘテロ環状アリーレン基を表わすことができ、この場合b=1かつa'=0であり、

s及びtはゼロを含む整数であり、このうち少なくとも一

方はゼロでなく、

m'は1以上の整数であり、

数s、t及びm'は式m'(s+t)=mを満し、ここでmは4~24の整数である)。

【請求項12】R'₃及び/又はR''₃が水素原子を示す請求項11のトランジスター。

【請求項13】請求項1~12のいずれか一つに記載のトランジスターを、スイッチング又は増幅要素として用いる方法。

【発明の詳細な説明】

本発明の目的は、半導体及び絶縁体が作られている物質が共に有機物質であるところの薄膜電界効果トランジスター(thin layer field-effect transistor)(TF T)に関する。

MIS(金属/絶縁体/半導体:metal/insulator/semiconductor)構造を持つ電界効果トランジスターはグリッドと呼ばれる金属電極を有し、該電極は絶縁性物質の層の一表面に施与され、該絶縁性物質層の他方の表面は電流入力端と出力電極(夫々、ソース及びドレーンと呼ばれる)の間に配置された半導体物質の層で被われていることが知られている。グリッドへの電位の付加は電場を作り、電場は絶縁性物質の近傍の半導体中に電荷が現われるようにする。すなわち、ソースとドレーンの間に位置される半導体領域において、ブリッジが作られ、これは導電性にされることができ、一般にチャネルと呼ばれる。グリッドがエネルギーを受け、チャネルが導電性になる場合、トランジスターは、エンリッチメント型と呼ばれる。なぜなら、その主電流は、電位がグリッドに付加されたときに増大するからである。他のシステムにお

いては、チャネルはグリッドに付加される電圧なしで作動し、グリッドへの電位の付加がチャネル電流をブロックする。従って、これはインポバリッシュメント型トランジスターと呼ばれる。

一般にMISFETと呼ばれる古典的なMIS構造の電界効果トランジスターは一般に、シリコン基板（導電性になるよう強くドーピングされている）上に作られる。金属層が、グリッド電圧が付加されるように、基板の一表面に付着される。絶縁性のシリカ層が、基板の他表面上で成長させられる。このシリカ層に、半導体層、及びソースとドレーンを構成する二つの金属接触が付着される。ソースとドレーンは、絶縁層と接触していてもよく、あるいは半導体層の上に配置されてもよい。

半導体がポリアセチレンのような有機ポリマーの薄層である薄層電界効果トランジスターが作られることが最近提案された。たとえばヨーロッパ特許出願0 298 628号参照。このヨーロッパ特許出願のトランジスターにおいて、絶縁層は古典的な鉱物質絶縁体（シリカ、窒化ケイ素）で作られているが、しかしこの目的のために良い絶縁特性を持つポリマーを用いることも計画されている。しかし、そのような絶縁体の特定の例、あるいは実施態様は記載されていない。

半導体有機ポリマーを所定の分子量のオリゴマーで置き代えると、電荷キャリア（担体）の易動性が改善されることも知られている。すなわち、半導体が、シリカにより構成された絶縁体上に付着された α -セキシチエニルであるところのTFT型薄層トランジスターが最近記載された。そのようなトランジスターは、電界効果のもとで、半導体がポリマー（ポリメチルチオフェン）であるところの対応するデバイスにおいて観察される易動性に比べて明瞭に改良されたキャリア易動性を示した。実際、 α -セキシチエニルの場合、電界効果のもとでのキャリアの易動性は、 $0.84 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する。この値は、半導体としてポリ（3-メチルチオフェン）及びポリアセチレンのような有機ポリマーを用いる対応するトランジスターにより得られる値の10~100倍である。たとえば、G.ホロビッツら、Solid State Communications、72巻、No.4、381~384頁（1989）参照。

特定の分子量（ポリマーとは異なる）を有する多共役有機半導体と適当に選択された絶縁性有機ポリマーとを組合せたTFTトランジスターを用いて電界効果のもとでのキャリアの易動性を改善できることが今見い出された。この方法によって本発明は薄層電界効果トランジスターの特性を改善することを可能にする。また、「完全に有機的な」システムの構造の故に、そのようなトランジスターを任意の形の基板たとえばポリマー物質から作られた可撓性の基板の上に作ることができる。

従って本発明の目的は、ソースとドレーンの間に薄い半導体層を有するMIS構造を有し、該薄い半導体層が絶

縁性物質から作られた薄層の一表面と接触しており、該薄い絶縁層はその他方の表面において導電性グリッドと接触しており、該半導体が特定の分子量の多共役有機化合物の少くとも一種から成るところの薄層電界効果トランジスター（TFT）において、上記多共役有機化合物（一種又は複数種）が少くとも8つの共役結合を含むこと、上記多共役有機化合物（一種又は複数種）が約2000以下の分子量を持つこと、及び上記絶縁性物質の薄層が少くとも5の比誘電率を持つ絶縁性有機ポリマーから成ることを特徴とする薄層電界効果トランジスターである。

下記の実験の項で述べるように、絶縁能力が絶縁性物質の選択の唯一の判断基準ではなく、絶縁体の比誘電率もまた考慮されねばならないことが見い出された。好ましくは少くとも6の比誘電率を持つ絶縁性物質が用いられる。そのような絶縁性物質の選択は、半導体の接合（ジャンクション）層の構造に影響し、これはキャリアの改善された易動性をもたらす。この理由から、本発明は、非ポリマーの有機半導体と十分に高い比誘電率のポリマー絶縁体の組合せに関すると見なされるべきである。

ポリビニルアルコール（好ましくは結晶形でデポジットされたもの）が、特に有用な絶縁性ポリマーとして言及される。シアノエチルプルランから成る薄い絶縁層を用いて、特に良い結果が得られる。シアノエチルプルランは、アルカリ性触媒の存在下でプルランとアクリロニトリルを反応させて得られ多糖類誘導体であることが思い出されるであろう。シアノエチルプルランは、種々の有機溶媒への良い溶解性を有し、金属又はガラスのような基板への良い接着特性を有する。その製造法が米国特許第4,322,524号明細書に記載されているシアノエチルプルランは、信越化学株式会社（日本、東京）から市販されている。

特定の化合物の半導体としての使用は、ポリマー（これは事実上種々のサイズの巨大分子の混合物である）の使用に比べて種々の利点（特に再現性）を持つ。そのような特定の化合物は、ポリマーよりも作業が容易である：それらを溶解することは一般により容易であり、それらを気化又は昇華させることも可能である。加えて、高分子量ポリマーの製造は欠陥（デフェクト）を持つ巨大分子をもたらす、欠陥の数は鎖長と共に増加し、特に電荷キャリアの易動性の低下をもたらす。

半導体が電界効果のもとで十分なキャリア易動性を持つために、それが少くとも8つ、好ましくは少くとも10の共役結合（二重結合、及び三重結合も可能）を持つことが適当である。

好ましくは、電界効果のもとでキャリア易動性が少くとも $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、好ましくは少くとも $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である半導体を選ばれる。

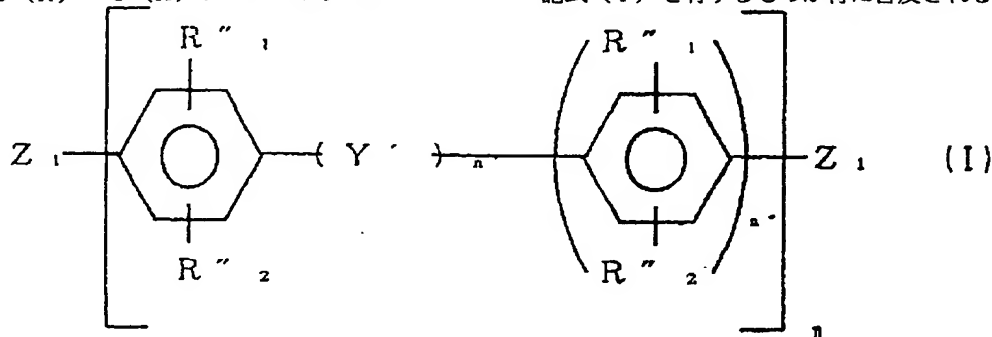
使用できる多共役有機化合物のうち、下記から選択さ

れる化合物が特に言及される。

—その単位がフェニレン基（置換されていてもよい）を含む又はこれにより構成される共役オリゴマー

—4-20の縮合環を有するオルト縮合した又はオルト縮合及びペリ縮合した芳香族多環炭化水素

—式 $H-C(T_1)=C(T_2)_r-H$ のポリエン



（ここで、 R''_1 、 R''_2 及び Z_1 は互いに独立に H、C、F、トリフルオロメチル基又はニトロ基を示し、

Y' は $-C(T_1)=C(T_2)-$

$-C\equiv C-$

$-N(R')-$

$-N=N-$

$-C(R')=N-$

$-N=C(R')-$ を示し、

T_1 と T_2 は独立に H 又は低級アルキルを示し、

R' は H、アルキル、置換アルキル、アリール又は置換アリール基を示し、

n' はゼロ又は 1 の数であり、

n'' はゼロ又は 1 の数であり、

（ここで T_1 及び T_2 は独立に水素原子又は低級アルキル基を表わし、 r は 8~50 の整数である。）

—その繰返し単位が少くとも一つの 5 員環ヘテロ環を含む共役オリゴマー。

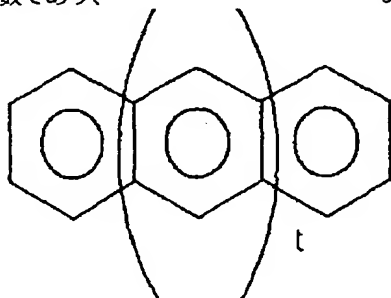
上記のフェニレン基を含む共役オリゴマーのうち、下記式 (I) を有するものが特に言及される

n は 3~12 の整数である）。

式 (I) のオリゴマーのうち、 Z_1 が水素原子であるものが特に言及される。 Z_1 が水素原子でない場合、それは出発物質において存在するか、オリゴマー化反応の後に公知法で導入されることができる。

フェニレン単位を含むオリゴマーのうち、パラポリフェニルタイプのオリゴマーが特に言及され、これはたとえばコバチック (Kovacic) とコッチ (Koch)、J. Org. Chem. 28 巻、1864~1867 頁 (1963) に記載された方法に従い作ることができる。

縮合芳香族多環炭化水素のうち、式 (II) のオルト縮合した又はオルト及びペリ縮合した多環化合物が特に言及される。

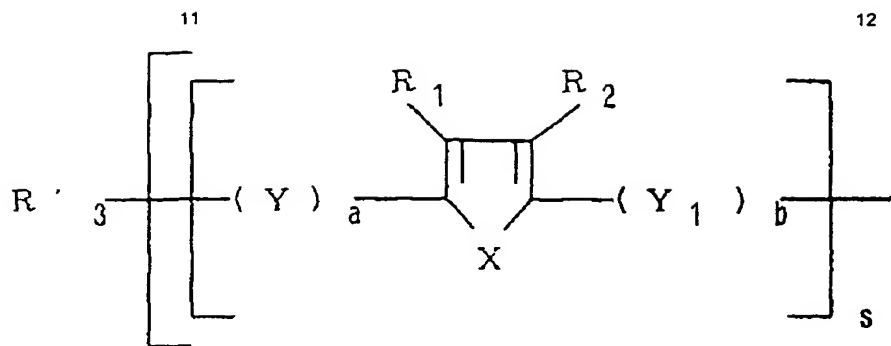


(II)

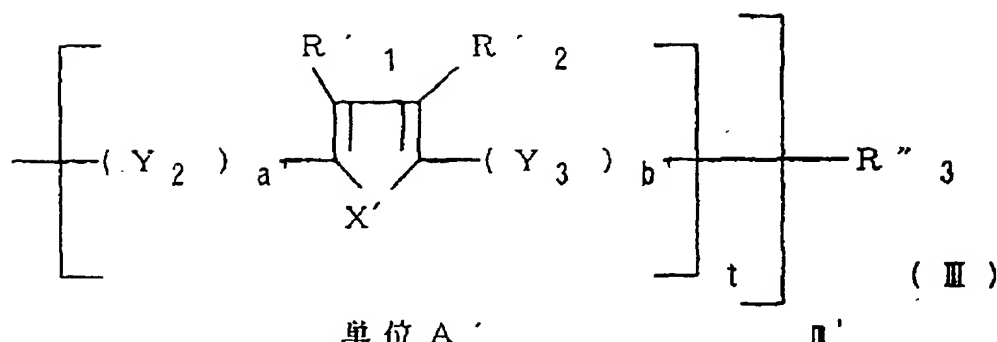
すなわち分子式 $C_{4t+10}H_{2t+8}$ に対応し、 t は 2~15 の整数である。

公知化合物であるこれらのうち、ポリアセンが特に言及される。

五員環ヘテロ環を含む共役オリゴマーから、特定の数の単位を持つポリマーを得ることができる。式 (III) に対応するものが特に言及される。



単位 A



(ここでX及びX'は独立にO、S、Se、Teまたは-N(R)-を示し、

RはH、アルキル、置換アルキル、アリールまたは置換アリール基を示し、

R₁、R₂、R'₁、R'₂、R'₃及びR''₃は互に独立にH、Cl、Fまたは-CF₃、-NO₂、-CN、-COOR₃基、-N(R₄)(R₅)、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ又はポリアルコキシ基を示し、

R₃はアルキルもしくは置換アルキル基又は金属を示し、

R₄はH又はアルキルもしくは置換アルキル基を示し、

R₅はアルキル、アシル又はアリール基を示し、あるいはR₁とR₂及び/又はR'₁とR'₂の対は一緒になって二価の炭化水素基(これは不飽和でもよく、あるいは少なくとも一つのヘテロ原子により中断及び/又は終了されている)を示し、

Y、Y₁、Y₂及びY₃は独立に

-C(R')=C(R'')-

-C≡C-

-N(R')-

-N=N-

-C(R')=N-又は

-N=C(R')-の基を示し、

R'及びR''は独立にH、アルキル、置換アルキル、アリール又は置換アリール基を示し、

a、b、a'及びb'はゼロ又は1の数であり、

あるいはY₁は環状又はヘテロ環状アリーレン基を表わすことができ、この場合b=1かつa'=0であり、

s及びtはゼロを含む整数であり、このうち少なくとも一方はゼロでなく、

m'は1以上の整数であり、

数s、t及びm'は式m'(s+t)=mを満たし、ここでmは4~24の整数である)。

式(III)のオリゴマーにおいて、単位AとA'は規則正しく交互することができ、あるいはそうでなくてもよい。加えて、所与の一つのオリゴマーにおいて、単位の置換基及び/又はヘテロ原子は異なっていることができる。

式(III)のヘテロ環オリゴマーは、「低級オリゴマーの酸化的カップリングによる芳香族ヘテロ環のオリゴマーの製造法」という名称で1989年6月8日 セントレナショナル デ ラ ルシェルシェ サイエントフィク(C.N.R.S.)により出願されたフランス特許出願第8907610号、又はこれと平行して1990年6月8日出願されたヨーロッパ特許出願第90.401576号に記載された方法に従って、酸化的カップリング反応によって、対応するモノマー又は低級なオリゴマーから作られることができる。

このプロセスは、水非混和性有機溶媒に溶解された出発物質を、重合反応におけるよりも低い酸化電位で酸化的カップリング反応に付して、出発物に比べて少なくとも2倍の数の繰返し単位を有する、対応するオリゴマーを得ることより成る。酸化的カップリング反応は、特に

ルイス酸またはブレンステッド酸の助けにより達成されてもよい。ルイス酸のうち、 FeCl_3 、 MoCl_5 、 CuCl_2 及び RuCl_3 が言及されうる。ブレンステッド酸のうち、酸化性的酸たとえば H_2SO_4 、 HNO_3 及び HClO_4 が言及されうる。酸化性的カップリング反応はまた、出発オリゴマー及び電界質を含む有機溶媒中で操作される電気合成電池における陽極酸化により起りうる。たとえば、出発オリゴマーと電解質を含む有機溶媒に浸された不活性電極が、重合まで進むことなくカップリングを行うのに丁度十分な陽極電位に攪拌下に付される。特に、形成された高級なオリゴマーが媒体に不溶性の場合、析出が観察される最低の電位で行う。有機溶媒は、ベンゼン、クロロベンゼン、クロロナフタレン、メチレンクロライド、クロロホルム及びベンズニトリルから選択されることができ

式 (III) のオリゴマーのうち、特に言及されるものは、 R'_3 及び/又は R''_3 が水素原子であるものである。オリゴマー化前の出発モノマー上に水素原子でない R'_3 及び/又は R''_3 が存在してもよく、あるいはオリゴマー化後に公知法で導入されることができ

出発オリゴマーは、対応するモノマー及び/又は低級オリゴマーから公知法で作られうる。たとえばチオフェン誘導体の場合、下記文献に記載された方法に従って実施できる: J. カガン (J. Kagan) ら、*J. Org. Chem.*, 48, 4317, 1983; J. カガンら、*Heterocycles*, Vol. 20, No. 10, 1937~1940, 1983; J. カガンら、*Tetrahedron Letters*, Vol. 24, No. 38, 4043~4046, 1983; J. ナカムラら、*Heterocycles*, Vol. 26, No. 4, 937 (1987) 及び Vol. 27, No. 7, 1731~1754, 1988; K. タマオら、*Tetrahedron*, 38 (22), 3347, 1982; S. タサカラ、*Synth. Met.*, 16, 17, 1986; T. カウフマン (Kauffmann) ら、*Angew. Chem. International Edit.*, Vol. 10, No. 10, 741 (1971); B. クリッシュ (Krische) ら、*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1476 (1987); D. D. カニンガム (Cunningham) ら、*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1021 (1987); R. シャバナラ、*Phosphorus, Sulfur and Silicon*, Vol. 48, 239~244 (1990); A. ペルター (Pelter) ら、*Tetrahedron Letters*, 30, 3461 (1989)。出発モノマー自体は公知であり、あるいは公知法に従って作ることができる。たとえば、下記を参照されたい。ヨーロッパ特許出願240,063及び257,573、米国特許4,731,408、フランス特許出願2,527,844及びM. コバヤシら、*J. Chem. Phys.*, 82, 12, 5717~5723, 1985。

本発明のトランジスターは一般に、公知法を用いて作

られうる。たとえばガラスまたは熱可塑性ポリマー基板でありうる選択された基板上に、グリッドを構成する金属層を、たとえば陰極スパッタリングまたは気化によってデポジットさせる。金属グリッドはまた、高度にドーピングされた半導体又は有機半導体たとえば導電性ポリマーにより構成されてもよい。次に絶縁層が、有機溶媒中の絶縁性ポリマー溶液の形で施与されることができ、その後、溶媒は気化されるか、又は放置して気化される。絶縁層はまた、気化またはスピンコーティングのような公知法によってデポジットされることもできる。次に半導体層が、気化によって、又は有機溶媒中溶液の形でデポジットされ、次に溶媒の気化を行う。半導体をデポジットする前に、絶縁体-半導体界面で半導体分子を配向させるために、機械的処理 (たとえばブラシがけ) 又は電気的処理 (たとえばコロナ放電) による公知法で絶縁体表面を変性することもできる。最後に、ソース及びドレーンを構成する金属電極が、たとえば気化によってデポジットされる。あるいは、ソース及びドレーンを構成する電極は、絶縁層に直接に施与されることができ、その後半導体層が施与される。トランジスターの幾何的配置は、電界効果トランジスターの用途に合致する任意の配置でありうる。

一般に、絶縁層は、 $0.5\sim 10\mu$ 、好ましくは $1\sim 3\mu$ の厚さを持つ。比較的薄い層 (これはブレイクダウンの危険を小さくする) を容易に得ることができ、ポリマー使用の利点の一つである。

半導体は、たとえば $20\sim 200\text{nm}$ の厚さの層の形でデポジットされる。一般に、半導体は、ドーパントを加えずに中性 (非イオン性) の形でデポジットされる。しかし、もし望むなら、通常の方法でドーパントを加えることができる。

本発明のトランジスターは、スイッチング及び増幅などの薄層電界効果トランジスターの総ての用途で用いることができる。この利用は、本発明の一部である。

以下の実施例により本発明を例示するが、これによって限定されない。

実施例 1

用いた基板は、 $1\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ のガラス板である。スパッタリングによって、金の条片をデポジットして、グリッドを形成する。絶縁性ポリマーは、溶液の形で (ハミルトンシリンジを用いて置かれた 1ml の溶液) デポジットされ、次に溶媒が放置気化される。

用いた溶媒及びポリマー濃度を、下記の表 1 に示す。

表 1

ポリマー	溶 媒	濃 度 (g/l)
CYEPL	DMF:CH ₃ CN 1:1 (容 積)	30~60
PVA	H ₂ O	5
PVC	DMF:CHCl ₃	10
PMMA	CHCl ₃	6
PS t	CHCl ₃	6

CYEPL: シアノエチルプルラン

PVA: ポリビニルアルコール (アルドリッチ ケミー)

PVC: ポリビニルクロライド (アルドリッチ ケミー)

PMMA: ポリメチルメタクリレート (アルドリッチ
ケミー)

PS t: ポリスチレン (アルドリッチ ケミー)

絶縁性レベルの厚さは、グリッド電極と、絶縁性層上に気化によりデポジットされた金属極の間の10kHzにおけるキャパシタンスを測定することにより調べられる。
α-セキシチエニルの層が、 5×10^{-3} Paの圧力で真空気化によってデポジットされる。半導体層の厚さは、α-セキシチエニルの密度 1.38 g/cm^3 の想定で、石英微量天秤で調べられる。薄層トランジスターは、互に 90μ の間隔で隔てられた二つの金属極の気化デポジッションにより完成される。これら二つの電極は、ソースとドレーン

を成す。

総ての電氣的測定は、室温で、電氣的接触のためにタングステン微小ゾンドを用いて行われる。電流-電圧特性は、ヒューレット パッカード 4140B ピコアンメーター/電圧源を用いて得られる。キャパシタンスは、HB 4192A インピーダンス アナライザーで測定される。二つの装置は、HP 310 マイクロコンピュータで制御される。

結果を下記の表2にまとめて示す。

表 2

絶縁体	ϵr 、 比誘電率、 10kHzで	電界効果下 での易動性 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	圧力 (いき値) V	キャパシ タンス、 nF/cm^2
SiO_2	3.9	2.1×10^{-4}	-0.0	15
CYEPL	18.5	3.4×10^{-2}	-3.4	6
PVA	7.8	9.3×10^{-4}	-0.8	10
PVC	4.6	a	a	—
PMMA	3.5	b	b	—
PSt	2.6	b	b	—

a : 電界効果があまりに小さいので測定不能

b : 電界効果なし

増幅特性の例を、添付の図1に示す。そこでは、ソースドレイン電圧 V_{ds} が横軸に示され、種々のソースグリッド電圧値 V_{gs} （図の右端に示す）で得られたドレイン電流の強さ（ I_d ）が縦軸に示されている。

研究された種々の溶媒において観察された、電界効果のもとでの易動性の違いが系の電氣的キャパシタンスの違いに帰せられないことが判る。なぜなら、テストされた総てのデバイスが、類似のキャパシタンス（10nF/cm²のオーダーで）を持つからである。従って、グリッドと半導体の間の薄層の良い絶縁能力が、考慮されるべき唯一の判断基準ではない。そして、絶縁体はまた、十分に高い比誘電率を持つべきであることが見い出された。これら考察は、本発明者を拘束するものではなく、本発明を限定的に解釈するために用いられるべきではないが、

易動性を改善する効果は、極性絶縁体である絶縁性基板上にデポジットされた半導体の改善された構造的組織によると考えられる。なぜなら、絶縁体分子が極性であればあるほど、その比誘電率は大きいことが知られているからである。絶縁体の近傍での半導体構造におけるこの変化が、キャリアー（担体）の易動性の増大を結果する。

実施例2

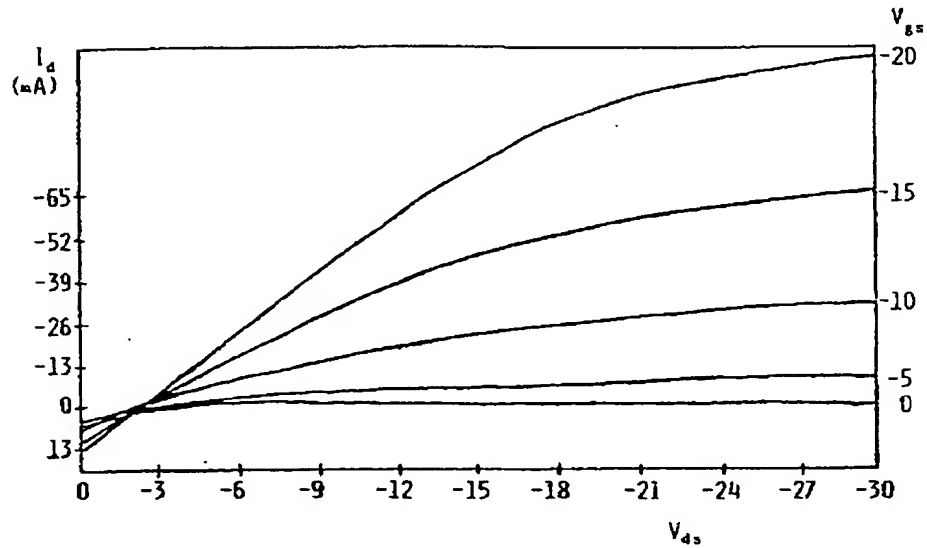
実施例1と同様に行うが、但し、ソックスレー中でジクロロメタンによる継続的抽出により精製された α -セキシチエニルを用いる。下記の表3に示す結果が得られる。

ここでは金電極（ソース及びドレイン）は、50 μ 隔てられている。

表 3

絶縁体	電界効果下	いき値電圧 V
	での易動性 $\text{cm V}^{-1} \text{s}^{-1}$	
CYEP L	4×10^{-1}	-0.8
P V A	1×10^{-3}	-0.8
P V C	2×10^{-5}	-1.0

【第1図】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

H01L 29/786

H01L 51/00